

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **01165050 A**(43) Date of publication of application: **29.06.89**

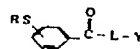
(51) Int. Cl.

G11B 7/24
G11B 11/10
(21) Application number: **62072888**(71) Applicant: **TDK CORP**(22) Date of filing: **26.03.87**(72) Inventor: **HIRATA HIDEKI****(54) OPTICAL RECORDING MEDIUM****(57) Abstract:**

PURPOSE: To improve durability and moisture resistance by specifying the hardness of the protective layer of an optical recording medium constituted by adhering the recording layers on a pair of substrates via the radiation curing type protective layer by a hot melt type adhesive agent to each other to the hardness higher than the hardness of the adhesive agent layers.

CONSTITUTION: The recording layer is provided on at least either of a pair of the substrates and an org. protective coating layer is formed thereon. A pair of such substrates are integrated via the layers of the adhesive agent in such a manner that the recording layers are positioned inner to form the optical recording medium. The protective layer is formed by UV curing of a coated film contg. a photopolymerizable sensitizer contg. a radiation curing type compd. contg. oligoester acrylate and the compd. expressed by formula I. The adhesive agent layers are formed by using the hot melt adhesive agent and adjusting the hardness of the respective layers to HW3H and 3BWHB pencil hardness at 25°C. The exfoliation and warpage of the respective layers are thereby prevented and the durability is improved even under respective conditions of temp. and humidity changes.

COPYRIGHT: (C)1989,JPO&Japio



I

Rはアルキル基を
表わし、Lは、アルキレン基を表わし、Yは複
素環基を表わす。)

⑪ Int. Cl.⁴

G 11 B 7/24
11/10

識別記号

庁内整理番号

B-8421-5D
A-8421-5D

⑬ 公開 平成1年(1989)6月29日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全12頁)

⑭ 発明の名称 光記録媒体

⑮ 特 願 昭62-72888

⑯ 出 願 昭62(1987)3月26日

⑰ 発 明 者 平 田 秀 樹 東京都中央区日本橋1丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

⑱ 出 願 人 ティーディーケイ株式会社 東京都中央区日本橋1丁目13番1号

⑲ 代 理 人 弁理士 石井 陽一

明 細 書

1. 発明の名称

光記録媒体

2. 特許請求の範囲

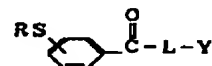
(1) 一对の基板を有し、少なくとも一方の基板上に記録層を有し、この記録層上に有機保護コート層を有し、これら一对の基板が、記録層が内側になるように接着剤層を介して一体化されている光記録媒体において、

有機保護コート層が、放射線硬化型化合物および光重合増感剤を含有する塗膜を放射線硬化したものであり、接着剤層がホットメルト型接着剤から形成されており、有機保護コート層および接着剤層の硬度が、25℃における鉛筆硬度(JIS K-5400)でそれぞれH~3Hおよび3B~HBであることを特徴とする光記録媒体。

(2) 放射線硬化型化合物が、オリゴエステルアクリレートを含有するものである特許請求の範囲第1項に記載の光記録媒体。

(3) 光重合増感剤が、下記一般式(I)で表わされる化合物を含有する塗膜を放射線によって硬化させたものである特許請求の範囲第1項または第2項に記載の光記録媒体。

一般式(I)



(上記一般式(I)においてRはアルキル基を表わし、Lは、アルキレン基を表わし、Yは複素環基を表わす。)

3. 発明の詳細な説明

I 発明の背景

技術分野

本発明は、レーザー光等の熱および光を用いて情報の記録、再生を行う光磁気記録媒体等の光記録媒体に関する。

先行技術とその問題点

光記録媒体の一つとして、光磁気メモリ媒体がある。

光磁気メモリの記録媒体としては、

$MnBi$ 、 $MnAlGe$ 、 $MnSb$ 、

$MnCuBi$ 、 $GdFe$ 、 $TbFe$ 、

$GdCo$ 、 $PtCo$ 、 $TbCo$ 、

$TbFeCo$ 、 $GdFeCo$ 、

$TbFeO$ 、 $GdIO$ 、 $GdTbFe$ 、

$GdTbFeCoBi$ 、 $CoFeO$ 、

等の材料が知られている。これらは、真空蒸着法やスパッタリング法等の方法で、プラス

“0”であるから、レーザービームを照射しない部分に“0”のまま残る。

記録された光磁気メモリの読み取りは、同じようにレーザービームを用いて、このレーザービーム照射光の磁化の方向による反射光の偏光面の回転、すなわち磁気光効果を利用して行われる。

このような媒体に要求されることは、第1に、キュリー一点が100～200℃程度で補償点が室温付近であること。

第2に、ノイズとなる結晶粒界などの欠陥が比較的少ないこと。

第3に高温成膜や長時間成膜等の方法をとらずに、比較的大面積にわたって磁氣的、機械的に均一な膜が得られることがあげられる。

このような要求にこたえ、上記材料のなかで、近年、希土類-遷移金属の非品質垂直磁性薄膜が大きな注目を集めている。

しかし、このような希土類-遷移金属非品質薄膜からなる光磁気記録媒体は、大気に接した

チェックやガラス等の透明基板上に薄膜として形成される。

これらの光磁気記録媒体に共通している特性としては、磁化容易軸が膜面に垂直方向にあり、さらに、カー効果やファラデー効果が大きいという点をあげることができる。

この性質を利用して、光磁気記録媒体の記録方法としては、例えば次の方法がある。まず、最初に膜全体を“0”すなわち一様に磁化しておく(これを消去という)。つぎに、“1”を記録したい部分にレーザービームを照射する。レーザービームが照射されたところは温度が上昇し、キュリー一点に近づいた時、そしてさらにキュリー点をこえた時には、保持力 H_0 に近づく。そして、レーザービームを消し室温にもどせば、反磁場のエネルギーにより磁化は反転し、さきらは、レーザービームの照射の際、外部磁場を初期と反対の方向に与えて室温にもどすと、磁化反転し、“1”なる信号が記録される。また、記録は初期状態が

ままで保存すると、基板をとおして侵入する大気中の酸素や水により希土類が選択的に腐食あるいは酸化されてしまい、情報の記録、再生が不可能となる。

そこで、一般には、前記磁性薄膜層と基板との間および/または磁性薄膜層上に保護層を設けた構成を有するものが多く研究されている。

従来、このような防湿性の保護層としては、一酸化ケイ素、二酸化ケイ素等の無機系の真空蒸着膜等を設ける試み(特開昭58-80142号等)が開示されている。これらの保護層のうち、例えば SiO_2 などの無機系の保護層は、スパッタ法および蒸着法等により形成される。

しかし、これらの方法によっては、均一かつ緻密で一様におおわれた成膜が難しく、防湿性が十分な保護層はえられない。そのため、光磁気記録媒体の磁性薄膜層の経時劣化が改善されない。

また、常温硬化性の樹脂の塗布保護層でも、

十分な防湿性は得られず、保存中に、水分、酸素の透過等の影響があり、これが劣化をうながす。

また、放射線硬化型化合物の塗膜を紫外線などにより硬化させた有機保護コート層が提案されており（特開昭51-133087号）、その中でオリゴエステルアクリレートと光増感剤としてメチルベンゾイルフォーメート（ストーファージャパン社製バイキュア55）とを含む塗膜を硬化させたものが開示されている。しかし、これらでは保護層機能および硬化性の点で未だ十分でない。

具体的には、硬化速度が小さいこと、薄膜にした際の硬化膜の強度が十分に得られないこと、膜厚を大きくする必要性があること、などの問題が挙げられる。これらの問題は主に光重合開始剤ないし光増感剤の光吸収性が十分でなくラジカル開裂が進行しにくいことに起因する。

また、硬化が十分でないと、架橋密度が低く

しかし、ホットメルト型接着剤により上記の問題点は解決されるが、上記のようなホットメルト型接着剤を用いて記録層の上に前述したような有機保護コート層を有する基板を貼り合わせた場合、高温・高湿あるいは温湿度変化の条件下での保存において、接着剤層と有機保護コート層との間に剥離等が生じ、耐久性の点で問題がある。

なお、このような問題は、いわゆる相転移タイプの記録層を有する光記録媒体においても同様である。

II 発明の目的

本発明の目的は、一対の基板を有し、少なくとも一方の基板上に記録層を有し、この記録層上に有機保護コート層を有し、これら一対の基板が、記録層が内側になるように接着剤層を介して一体化されている光記録媒体において、高温・高湿あるいは温湿度変化の条件下の保存においても有機保護コート層と接着剤層との剥離

なり、未硬化のモノマーやオリゴマーが記録層の方に浸透して記録層に悪影響を及ぼす。このような現象は特に高温高湿の保存によって顕著となる。

このため、このような硬化膜を用いた光記録媒体では信頼性が十分とはいえない。

ところで、光記録媒体は、通常、片面記録型の場合には保護板と、両面記録型の場合には基板同士が接着剤層を介して一体化される。

これらの場合に用いられる接着剤としては、エポキシ系接着剤や溶剤型接着剤等が用いられていたが、エポキシ系接着剤は硬化時間が長くまた開始剤が記録層を侵す等の問題があり、溶剤型接着剤は、樹脂製の基板を侵す等の問題があった。

このため、硬化時間が短く、また、媒体構成材料を侵さない接着剤として、ホットメルト型接着剤を用いる旨の提案がされている（特開昭58-6536、特開昭58-108044号公報等）。

がなく、耐久性および耐湿性に優れた光記録媒体を提供することにある。

III 発明の開示

このような目的は、以下の本発明によって達成される。

すなわち本発明は、一対の基板を有し、少なくとも一方の基板上に記録層を有し、この記録層上に有機保護コート層を有し、これら一対の基板が、記録層が内側になるように接着剤層を介して一体化されている光記録媒体において、

有機保護コート層が、放射線硬化型化合物および光重合増感剤を含有する塗膜を放射線硬化したものであり、接着剤層がホットメルト型接着剤から形成されており、有機保護コート層および接着剤層の硬度が、25℃における鉛筆硬度（JIS K-5400）でそれぞれH～3Hおよび3B～HBであることを特徴とする光記録媒体である。

IV 発明の具体的構成

以下、本発明の具体的構成を、詳細に説明する。

本発明の光記録媒体は、一対の基板を有し、少なくとも一方の基板上に記録層を有し、この記録層上に有機保護コート層を有し、これら一対の基板が、記録層が内側になるように接着剤層を介して一体化されて構成される。

有機保護コート層は、放射線硬化型化合物および光重合増感剤を含有する塗膜を放射線硬化したものであり、接着剤層はホットメルト型接着剤から形成される。

そして、有機保護コート層および接着剤層の硬度が、25℃における鉛筆硬度(JIS K-5400)でそれぞれH~3Hおよび3B~HBであるように構成される。

このように構成することにより、高湿・高湿あるいは温度変化条件下の保存においても、有機保護コート層と接着剤層との剥離が生じない。

オリゴエステルアクリレートは、アクリレート基またはメタクリレート基を複数有するオリゴエステル化合物である。そして好ましいオリゴエステルアクリレートとしては、分子量1000~10000、好ましくは2000~7000であって、重合度2~10、好ましくは、3~5のものが挙げられる。また、これらのうちアクリレート基またはメタクリレート基を2~8個、好ましくは3~8個有する多官能オリゴエステルアクリレートが好ましい。

多官能オリゴエステルアクリレートとしてはアロニックスM-7100、M-5400、M-5500、M-5700、M-8250、M-8500、M-8030、M-8060、M-8100等(東亜合成化学社製)として市販されているものを用いることができ、これらは下記式(A)、(B)で示されるものである。

より具体的には、有機保護コート層の硬度がHより軟らかいと耐久性が不十分となり3Hより硬くなると塗膜がもろくなり膜形成能が低下する他、基板および記録層等のスパッタ膜との接着力が低下する。

また、接着剤層の硬度が3Bより軟らかいと耐久性が不十分であり、HBより硬くなると基板の反り等のディスクの歪の緩和力が低下する。

このような有機保護コート層形成に用いる放射線硬化型化合物には、オリゴエステルアクリレートが含まれることが好ましい。

なお、有機保護コート層および接着剤層を、例えばスピンコートにより塗設した場合、これらは、内周部および外周部で、膜厚差を持つことがあり、この膜厚差により硬度の違いが生じることもある。このような場合にも、本発明では、両層とも全領域において上記の硬度を持つことが必要である。

(A)



(B)



A: アクリレート基またはメタクリレート基、M: 2価アルコール(例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、1,6-ヘキサングリコール、ビスフェノールA等)残基、N: 2塩基酸(例えば、テレフタル酸、イソフタル酸、アジピン酸、コハク酸等)残基、n: 1~10、好ましくは2~5

これらのうちでは、(A)で示されるものが好ましい。

このようなオリゴエステルアクリレートは単独で使用してもよい。

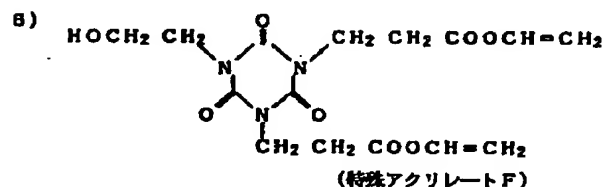
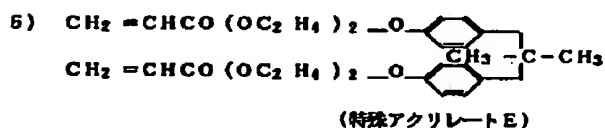
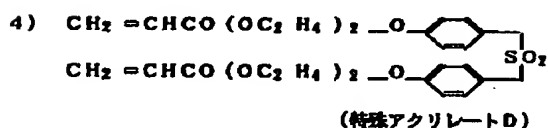
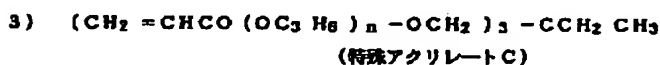
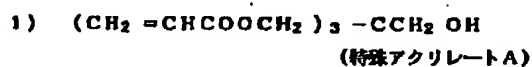
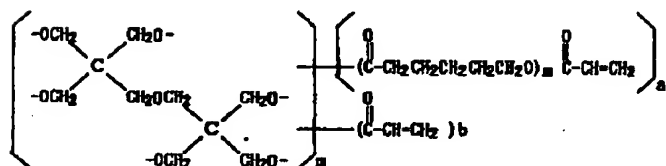
また、他の放射線硬化型化合物を併用してもよい。そのような場合、オリゴエステルアクリレートは、放射線硬化型化合物中20wt%以上存在することが好ましい。

上記のオリゴエステルアクリレートには、他の放射線硬化型化合物を併用することができ、このようなものとしては、イオン化エネルギーに感応し、ラジカル重合性を示す不飽和二重結合を有するアクリル酸、メタクリル酸、あるいはそれらのエステル化合物のようなアクリル系二重結合、シアリルフタレートのようなアリル系二重結合、マレイン酸、マレイン酸誘導体等の不飽和二重結合等の放射線照射による架橋あるいは重合する基を分子中に含有または導入したモノマー、オリゴマーおよびポリマー等を用いることができる。これらは多官能、特に3官能以上であることが好ましい。

放射線硬化型モノマーとしては、分子量2000未満の化合物が、オリゴマーとしては分子量2000～10000のものが用いられる。

これらはスチレン、エチルアクリレート、エチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリ

コールジアクリレート、ジエチレングリコールメタクリレート、1,6-ヘキサングリコールジアクリレート、1,6-ヘキサングリコールジメタクリレート等も挙げられるが、特に好ましいものとしては、ペンタエリスリトールテトラアクリレート（メタクリレート）、ペンタエリスリトールアクリレート（メタクリレート）、トリメチロールプロパントリアクリレート（メタクリレート）、トリメチロールプロパンジアクリレート（メタクリレート）、ウレタンエラストマー（ニッポラン4040）のアクリル変性体、あるいはこれらのものにCOOH等の官能基が導入されたもの、フェノールエチレンオキシド付加物のアクリレート（メタクリレート）、下記一般式で示されるペンタエリスリトール縮合環にアクリル基（メタクリル基）またはε-カプロラクトン-アクリル基のついた化合物、



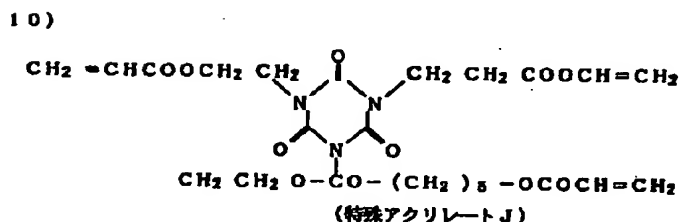
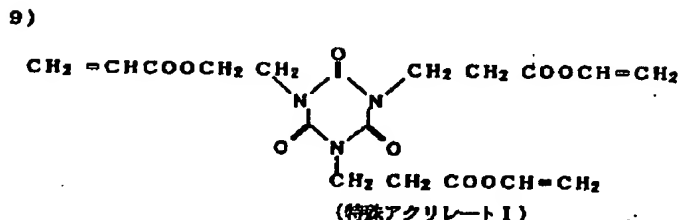
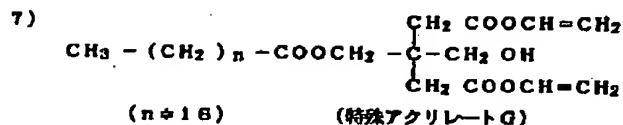
式中、 $m=1$ 、 $a=2$ 、 $b=4$ の化合物（以下、特殊ペンタエリスリトール縮合物Aという）。

$m=1$ 、 $a=3$ 、 $b=3$ の化合物（以下、特殊ペンタエリスリトール縮合物Bという）。

$m=1$ 、 $a=6$ 、 $b=0$ の化合物（以下、特殊ペンタエリスリトール縮合物Cという）。

$m=2$ 、 $a=6$ 、 $b=0$ の化合物（以下、特殊ペンタエリスリトール縮合物Dという）。

および下記一般式で示される特殊アクリレート類等が挙げられる。



樹脂、エポキシ系樹脂、フェノキシ系樹脂、繊維素誘導体等を挙げることができる。

その他、放射線感受性に用いることのできる樹脂としては、多官能ポリエステル樹脂、ポリエーテルエステル樹脂、ポリビニルピロリドン樹脂および誘導体（PVPオレフィン共重合体）、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、フェノール樹脂、スピロアセタール樹脂、水酸基を含有するアクリルエステルおよびメタクリルエステルを重合成分として少くとも一種含むアクリル系樹脂等も有効である。

このような放射線硬化型化合物の有機保護コート層の膜厚は0.1～30μm、より好ましくは1～10μmである。

この膜厚が0.1μm未満になると、一様な膜を形成できず、湿度が高い雰囲気中での防湿効果が十分でなく、記録層の耐久性が向上しない。また、30μmをこえると、樹脂膜の硬化の際に伴う収縮により記録媒体の反りや保護膜中のクラックが生じ、実用に耐えない。

また、放射線硬化型オリゴマーとしては、ウレタンエラストマーのアクリル変性体、あるいはこれらのものにCOOH等の官能基が導入されたもの等が挙げられる。

また、上記の化合物に加えて、あるいはこれにかえて熱可塑性樹脂を放射線感受性することによって得られる放射線硬化型化合物を用いてもよい。

このような放射線硬化性樹脂の具体例としては、ラジカル重合性を示す不飽和二重結合を有するアクリル酸、メタクリル酸、あるいはそれらのエステル化合物のようなアクリル系二重結合、ジアリルフタレートのようなアリル系二重結合、マレイン酸、マレイン酸誘導体等の不飽和結合等の、放射線照射による架橋あるいは重合する基を熱可塑性樹脂の分子中に含有、または導入した樹脂である。

放射線硬化性樹脂に変性できる熱可塑性樹脂の例としては、塩化ビニル系共重合体、飽和ポリエステル樹脂、ポリビニルアルコール系

このような塗膜は、通常、スピナーコート、グラビア塗布、スプレーコート、ディッピング等、種々の公知の方法を組み合わせて設けられればよい。この時の塗膜の設け条件は、塗膜組成の混合物の粘度、目的とする塗膜厚さ等を考慮して適宜決定すればよい。

本発明において塗膜に照射する放射線としては、紫外線、電子線等が挙げられるが、紫外線が好ましい。

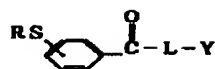
紫外線を用いる場合には、前述したような放射線硬化型化合物の中には、通常、光重合増感剤が加えられる。

本発明に用いる光重合増感剤としては、下記一般式(1)で表わされる化合物が好ましい。

このものを、多官能オリゴエステルアクリレートと用いることにより、前記の硬度が容易に得られ、膜物性も良好となる。

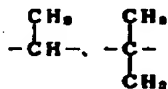
そして、接着剤層との剥離も少なくなり、耐久性、耐湿性も良好となる。

一般式 (I)



上記一般式 (I) において、R は炭素数 1 ~ 4 の置換もしくは非置換のアルキル基、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等を表わし、なかでもメチル基、エチル基等が好ましい。

L は炭素数 1 ~ 3 の置換もしくは非置換のアルキレン基、例えば $-\text{CH}_2-$ 、



等を表わし、なかでも



が好ましい。

Y は、複素環基、例えばモルホリノ基、2-モルホリニル基、ピペリジノ基、4-ピペリ

一般式 (I) で表わされる化合物は、放射線硬化の露光重合開始剤ないし光重合増感剤として作用するものである。

このような化合物の有機保護コート層における含有量は、0.1 ~ 20 wt%、好ましくは 1 ~ 10 wt% とするのがよい。

0.1 wt% 未満では光重合開始剤ないし光重合増感剤としての作用が十分ではないからであり、20 wt% をこえると残存する光重合開始剤ないし光重合増感剤が記録層に浸透し、記録層に悪影響を与えるからである。

また、光重合増感剤としては、必要に応じ前記の一般式 (I) で表わされる化合物の他に、次のような公知のものが併用できる。

例えばベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、 α -メチルベンゾイン、 α -クロルデオキシベンゾイン等のベンゾイン系、ベンゾフェノン、アセトフェノン、ビスジアルキルアミノベンゾフェノン等のケトン類、アセトラキノン、フェナントラキノン等のキノ

ジニル基、2-ピリジニル基、2-キノリル基、1-ピロリジニル基、1-ピロリル基、2-チエニル基、2-フリル基等を表わし、なかでもモルホリノ基が好ましい。

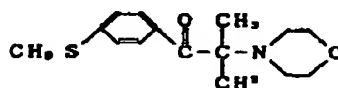
RS- は、一般式 (I) 中のベンゼン環の置換可能ないずれの位置でベンゼン環と結合してもよいが、



の p 位であることが好ましい。

本発明において、一般式 (I) で表わされる化合物のうち、最も好ましいものは以下のものである。

化合物 A



この化合物 A は、IRGACURE 907 (日本チバガイギー社製) として市販されているものである。

ン類、ベンジルジスルフィド、テトラメチルチウラムモノスルフィド等のスルフィド類等を挙げることができる。

そして、このような光重合増感剤と放射線硬化型化合物を含有する塗膜を紫外線によって硬化させるには、公知の種々の方法に従えばよい。

たとえば、キセノン放電管、水素放電管などの紫外線電球等を用いればよい。

また、場合によっては電子線を用いることもできる。

次に、接着剤層について説明する。

本発明の光記録媒体の接着剤層は、前述のようにホットメルト型接着剤から形成される。

本発明に用いるホットメルト系接着剤としては、ポリオレフィン系樹脂、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレンやこれらを含む共重合体等の 1 種または 2 種以上の混合物等があり、さらに、これらに他のポリオレフィン、ポリオレフィン系共重合体、合成ゴム

等を加えたものであってもよい。

そして、これらの100重量部に対し、粘着付与剤100～600重量部、軟化剤0～100重量部等を加えることが好ましい。

そしてこのようなホットメルト型接着剤の軟化温度(R and B法による)は150℃以下、特に100～145℃、また、160℃における溶解粘度は1000 ρ ps以下であることが接着作業上および記録層や基板への影響の点で好ましい。

粘着付与剤としては、各種天然樹脂やその変成品あるいは各種合成樹脂等が挙げられ、軟化剤としては、公知の各種軟化剤が用いられる。

このような接着剤には、必要に応じ、紫外線防止剤、充填剤、老化防止剤が含まれてもよい。

このようなホットメルト系接着剤から形成される接着剤層の層厚は10～50 μ m、特に10～30 μ mとすることが好ましい。

層厚が10 μ m未満であると接着力が不十分で

層を記録トラック部として、書き込み光および読み出し光を基板裏面側から照射することが好ましい。

このように構成することにより、書き込み感度と読み出しのC/N比が向上し、しかもトラックングの制御信号は大きくなる。

また、その他の基板の形状として、テープ、ドラム等としてもよい。

本発明に用いる層としては磁性薄膜層が挙げられる。

磁性薄膜層は、変調された熱ビームあるいは変調された磁界により、情報が磁気的に記録されるものであり、記録情報は磁気-光変換して再生するものである。

このような磁性薄膜層の材質としては、Gd、Tb等の希土類金属とFe、Co等の遷移金属の合金をスパッタ、蒸着法等により、非晶質膜として形成したものであり、しかもFeとCoを必須含有成分とするものである。

この場合、FeとCoの総含有量は、85～

あり、また、50 μ mを超えると耐久性が低下する。

本発明の光記録媒体に用いられる基板は、樹脂や各種ガラス等によって形成される。

好ましい樹脂としては、アクリル樹脂、ポリカーボネート樹脂、エポキシ樹脂、ポリメチルペンテン樹脂等があげられる。

なお、記録は基板をとおして行うので、書き込み光ないし読み出し光に対する透過率は85%以上とする。

また、基板は、通常ディスク状とし、1.2～1.5mm程度の厚さとする。

このようなディスク状基板の記録層形成面には、トラックング用の溝ないしピットが形成されてもよい。

溝の深さは、 $\lambda/8n$ 程度、特に $\lambda/8n \sim \lambda/12n$ (ここに、 n は基板の屈折率である)とされる。また、溝の巾は、トラック巾程度とされる。

そして、通常、この溝の凹部に位置する記録

85at%であることが好ましい。

そして、残部は実質的に希土類金属、特にGdおよび/またはTbである。

そして、その好適例としては、TbFeCo、GdFeCo、GdTbFeCo等がある。

なお、これら磁性薄膜層中には10at%以下の範囲でCr、Al、Ti、Pt、Si、Mo、Mn、V、Ni、Cu、Zn、Ge、Au等が含まれてもよい。

また、希土類元素として10at%以下の範囲でSc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu等を含有してもよい。

このような磁性薄膜層の膜厚は、0.01～1 μ mが好ましい。

この他記録層の材質としては、いわゆる相転移タイプのものとして、例えば、

Te-Se、Te-Se-Sn、

Te-Ge、Te-In、Te-Sn、

Te-Ge-Sb-S 、
 Te-Ge-As-Si 、 Te-Si 、
 Te-Ge-Si-Sb 、
 Te-Ge-Bi 、
 Te-Ge-In-Ga 、
 Te-Si-Bi-Tl 、
 Te-Ge-Bi-In-S 、
 Te-As-Ge-Sb 、
 Te-Ge-Se-S 、
 Te-Ge-Se 、
 Te-As-Ge-Ga 、
 Te-Ge-S-In 、
 Se-Ge-Tl 、 Se-Te-As 、
 Se-Ge-Tl-Sb 、
 Se-Ge-Bi 、 Se-S (以上、特公昭
 54-41902号、特許第1004835号
 など)

TeO_2 (特開昭58-54338号、特許
 第974257号記載のTe酸化物中に分散さ
 れたTe)、

又はホウケイ酸ガラス、バリウムホウケイ酸ガ
 ラス、アルミニウムホウケイ酸ガラス等あるい
 はこのものにSi、N、等を含むものなどを用
 いればよい。なかでも、 SiO_2 40~80
 wt%のホウケイ酸ガラス、バリウムホウケイ酸
 ガラス、アルミニウムホウケイ酸ガラスや、こ
 れらの SiO_2 の一部をSi、N、等で置換し
 たものが好ましい。

これらのうちで特に好ましいものとしては、
 下記のもものが挙げられる。

(1) 酸化ケイ素40~60wt%と、

BaO 、 CaO 、 SrO 、 MgO 、 ZnO 、
 PbO 等の2価金属酸化物60wt%以下およ
 び/またはアルカリ金属酸化物10wt%以下
 と、酸化ホウ素および/または酸化アルミニウ
 ムとを含有するもの。

(2) Siと他の金属または半金属元素とし
 てBa、Ca、Sr、Mg、Zn、Pb等の1
 種以上、Al、Bの1種以上およびアルカリ金
 属元素の1種以上のうちの少なくとも1つとを

$\text{TeO}_2 + \text{PbO}_2$ (特許第974258
 号)、

$\text{TeO}_2 + \text{VO}_2$ (特許第974257
 号)、その他、 Te-Tl 、 Te-Tl-Si 、
 Se-Zn-Sb 、 Te-Se-Ga 、
 TeN 等のTe、Seを主体とするカルコゲ
 ン系

Ge-Sn 、 Si-Sn 等の非晶質-結晶質
 転移を生じる合金

Ag-Zn 、 Ag-Al-Cu 、 Cu-Al
 等の結晶構造変化によって色変化を生じる合
 金、 In-Sb 等の結晶粒径の変化を生じる合
 金などがある。

本発明においては基板と記録層との間に中間
 層を設けてもよい。

中間層の材質としては、酸素、炭素、窒素、
 硫黄等を含む化合物、例えば、 SiO_2 、
 SiO 、 AlN 、 Al_2O_3 、 Si_3N_4 、
 ZnS 、 BN 、 TiO_2 、 TiN 等ないしこれ
 らの混合物などの各種誘電体物質；ガラス、例

含み、全金属ないし半金属中のSi原子比が
 0.3~0.9であり、さらにOおよびNを含
 み、 $\text{O}/(\text{O}+\text{N})$ が0.4~0.8であるも
 の。

このような中間層は、500~3000Å、
 好ましくは800~2500Åの厚さとするの
 がよい。

500Å未満となると、耐候性が十分でない
 からであり、1500Åをこえると、厚すぎて
 媒体とした場合感度が低下してしまうからであ
 る。

なお、これら中間層としては、上記のガ
 ラス層を中間層下地として300~1000Å
 程度に設層し、この上に SiO_2 、 SiO 、
 Si_3N_4 、 AlN 、 Al_2O_3 、 ZnS 等、
 あるいはこれらの混合物などを誘電体物質を誘
 電体層として500~1500Å程度に設層し
 たものが好ましい。

この場合、誘電体層は、800nmにおける
 屈折率1.8~3.0のものが好ましく、Si

と希土類金属および／またはAとを含み、OおよびNを含むものが好適である。

このような中間層と同材質の層は、記録層と前記した保護層との間に保護中間層として設けてもよい。厚さも同程度とすればよい。

本発明の光記録媒体は、以上のような記録層、有機保護コート層等を有する基板をさらに1セット用いて、両記録層を内側にして対向させて、前記の接着剤層を用いて貼り合せて、両基板の裏面側から書き込みを行なう、いわゆる両面記録タイプとすることができる。

また、記録層を一方の基板のみに設けたいわゆる片面記録タイプの場合にも、本発明は適用できる。

記録層を設けない方の基板の樹脂材質は特別に透明性等を要求されることなく、種々の樹脂、例えば、ポリエチレン、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリビニルアルコール、メタクリル樹脂、ポリアミド、ポリ塩化ビニリデン、ポリカーボネート、ポリアセ

V 発明の具体的作用効果

本発明の光記録媒体は、一対の基板を有し、少なくとも一方の基板上に記録層を有し、この記録層上に有機保護コート層を有し、これら一対の基板が記録層が内側になるようにホットメルト型接着剤で形成された接着剤層を介して一体化されている。

そして、上記の有機保護コート層が、放射線硬化型化合物を含有する塗膜を放射線硬化させたものであり、この有機保護コート層の硬度が上記の接着剤層の硬度よりも大きくなるように構成しているため、高温・高湿あるいは温湿度変化の条件下の保存においても有機保護コート層と接着剤層との剥離や特性、外觀の変化がなく、耐久性および耐湿性に優れた光記録媒体が実現する。

VI 発明の具体的実施例

以下、本発明の具体的実施例を示し、本発明をさらに詳細に説明する。

タール、ふっ素樹脂等の各種熱可塑性樹脂、

フェノール樹脂、ユリア樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ポリウレタン、アルキド樹脂、メラミン樹脂、エポキシ樹脂、ケイ素樹脂等の各種熱可塑性樹脂等が使用可能である。

なお、ガラス、セラミック等の各種無機材質を用いてもよい。

このものの形状、寸法等は記録層を設けた基板のそれとほぼ同様とされる。

さらに、これらの基板の裏面（記録層を設けていない側の面）には各種保護膜としてのハードコート層を設けることが好ましい。ハードコート層の材質としては、前述した有機保護コート層の材質と同様なものとしてよい。

【実施例1】

直径13cm、厚さ1.2mmのビスフェノールA系のポリカーボネート樹脂（分子量15000）からなる基板上にガラス（SiO₂ 48wt%、Al₂O₃ 15wt%、B₂O₃ 14wt%、Na₂O 3wt%、K₂O 2wt%、BaO 5wt%、CaO 9wt%、MgO 4wt%）の中間層を高周波マグネトロンスパッタによって膜厚900Åに設層した。

この中間層の上に21at% Tb、68at% Fe、7at% Co、4at% Cr合金薄膜をスパッタリングによって、厚さ800Åに設層し、磁性薄膜層とした。なお、磁性薄膜層は、基板の内周部および外周部を除いて設層した。また、ターゲットは、FeターゲットにTb、Co、Crチップをのせたものを用いた。

この磁性薄膜層上にガラス（中間層の場合と同じ）の保護中間層を膜厚1000Åにスパッ

タリングで設層し、この保護中間層の上に下記の放射線硬化型化合物および光重合増感剤を含む塗布組成物を有機保護コート層としてスピナーコートで設層した。

(塗布組成物)

多官能オリゴエステルアクリレート〔オリゴエステルアクリレート(3官能以上)30重量%、トリメチルプロパンアクリレート70重量%、商品名アロニックスM-8030(東亜合成社製)〕

100重量部

光重合増感剤(前記化合物A:商品名

IRGACURE 907(日本チバガイギー社製)

5重量部

このような塗布組成物を設層後、120W/cmの紫外線を15sec照射し架橋硬化させ、硬化膜とした。

この時の膜厚は5 μ mであった。

この有機保護コート層上に、ポリプロピレン系ホットメルト型接着剤XW-13(東亜合成

社製)をロールコーターで30 μ m厚に設層した。他はサンプルNo. 1と同様にしてサンプルNo. 3を作製した。

さらに、サンプルNo. 1のアロニックスM-8030(100重量部)を、アロニックスM-6100(2官能オリゴエステルアクリレート)50重量部と上記アロニックスM-111 50重量部に替え、その他はサンプルNo. 1と同様にしてサンプルNo. 4を作製した。

さらにまた、接着剤層として1液型のエポキシ樹脂系のアラルダイトAT-1(日本チバガイギー社製)をスピナーコートで層厚30 μ mに設層し、その他はサンプルNo. 1と同様にしてサンプルNo. 5を作製した。

また、接着剤層を、上記のHM-1275で形成し、その他はサンプルNo. 1と同様にしてサンプルNo. 6を作製した。

さらに、光重合増感剤をBIQURE-55(ストーブージャパン製)5重量部に替えた

製)(180℃での溶液粘度250ps)をロールコーターで塗布し、この上に上記の基板と同材質、同サイズの保護板を貼りあわせた。

このようにして形成された接着剤層の厚さは30 μ mであった。

以上のようにして片面記録型の光記録媒体を得、これをサンプルNo. 1とした。

サンプルNo. 1の有機保護コート層に用いた100重量部の多官能オリゴエステルアクリレートのアロニックスM-8030をアロニックスM-400(6官能以上のモノマー)50重量部およびアロニックスM-309(3官能モノマー)50重量部に替えた他はサンプルNo. 1と同様にしてサンプルNo. 2を作製した。

また、サンプルNo. 1の100重量部のアロニックスM-8030のうち50重量部をアロニックスM-111(単官能モノマー)に替え、接着剤層として合成ゴム系ホットメルト型接着剤HM-1275(HBフーラージャパン

他はサンプルNo. 1と同様にしてサンプルNo. 7を作製した。

これらのサンプルについて、下記の試験を行った。

耐久性試験

高温・高湿(80℃ 80%RH)条件下で保存し媒体の特性(C/N比およびビットエラーレート)および外観変化を観察した。

結果を表1に示す。

表 1

サンプ ル N o.	有機保護コート層 鉛筆硬度	接 着 剤 層 硬度	保 存 性 試験
1	2 H	2 B	1000時間以上、特性、 外観変化なし
2	4 H	2 B	300時間で有機保護コー ト層に剥離発生
3	B	4 B	200時間で接着剤層が劣 化(軟化等)し、記録層と ペンキール発生
4	4 B	2 B	400時間で記録層に ペンキール発生
5	2 H	5 H	1000時間で有機保護 コート層に剥離発生
6	2 H	4 B	2000時間で接着剤層が劣 化(軟化等)
7	H(外周部)~ HB(内周部)	2 B	1000時間で記録層に ペンキール発生

なお、各サンプルの有機保護コート層および
接着剤層の25℃における鉛筆硬度は、表1
に示されるものであった。また、サンプル
No. 7の有機保護コート層の鉛筆硬度は、有
機保護コート層の内周部でHB、外周部でHで
あった。

以上の結果より、本発明の効果は明らかであ
る。

なお、このような効果は、いわゆる相転移型
のTe-Ge、TeO_x、Te-Se等の記録
層でも同様に実現した。

出願人 ティーディーケイ株式会社

代理人 弁理士 石 井 陽

